

Aus dem Gebiete

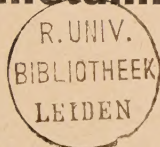
Arbeitsmedizin

Prof. Dr. med. F. Koelsch

Lungenschäden

in der

Hartmetallindustrie



Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der
hohen medizinischen Fakultät

der

Friedrich-Alexander-Universität
zu Erlangen

Vorgelegt von
Lembit Ründal
aus Kuuste/Estland

Gedruckt mit Erlaubnis der Medizinischen Fakultät
der Universität Erlangen

Dekan d. med. Fakultät: Prof. Dr. med. N. Henning

1. Referent: Prof. Dr. med. Fr. Koelsch

2. Referent: Prof. Dr. med. E. Weinig

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Mai 1958



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548210_0059

Inhalt

	Seite
Einleitung	5
I. Hartmetall	7
Begriff, Technologie	
II. Staubgefährdung der Arbeiter in der Hartmetallurgie	14
III. Toxikologie der Ausgangsstoffe in der Hartmetallurgie	21
Titan	
Vanadium	
Niob	
Tantal	
Chrom	
Molybdän	
Wolfram	
Kobalt	
Nickel	
Legierungen	
IV. Prophylaxe	37
Zusammenfassung	40
Literatur	43

Abteilung	Seite
I. Einleitung II. Die Bedeutung der	2
III. Die Bedeutung der Arbeit in der	3
IV. Die Bedeutung der Arbeit in der	4
V. Die Bedeutung der	5
VI. Die Bedeutung der	6
VII. Die Bedeutung der	7
VIII. Die Bedeutung der	8
IX. Die Bedeutung der	9
X. Die Bedeutung der	10
XI. Die Bedeutung der	11
XII. Die Bedeutung der	12
XIII. Die Bedeutung der	13
XIV. Die Bedeutung der	14
XV. Die Bedeutung der	15
XVI. Die Bedeutung der	16
XVII. Die Bedeutung der	17
XVIII. Die Bedeutung der	18
XIX. Die Bedeutung der	19
XX. Die Bedeutung der	20

Einleitung

Die beruflichen Lungenschäden sind seit der frühesten Zeit bekannt. Auch in der heutigen Industrie kommen verschiedene Stoffe rein und gemischt als Gewerbestäube zur Inhalation und erzeugen Pneumokoniosen; staubförmige Giftstoffe führen sogar zu Vergiftungen, da die löslichen giftigen Stoffe von der Lunge aus gleich ins Blut gelangen und deshalb rasch eine Giftwirkung entfalten.

Als Prototyp der Staublungen ist die „Silikose“ bekannt. Sie wird im wesentlichen durch die Anwesenheit von freier Kieselsäure im Staube verursacht. In Eisen- und Stahlwerken erzeugt der Eisenstaub eine „Siderose“. Andere Metallstäube können eine mehr oder weniger akute oder chronische Pneumonitis erzeugen. Was im besonderen die Metallstäube betrifft, so sind mit der Entwicklung der Technik in den letzten Jahrzehnten viele seltene und edle Metalle in die Industrie neu eingeführt worden. Es ist ein neuer Industriezweig (Hartmetallindustrie) entstanden. Die hier verwendeten Nutzstäube, ebenso auch der Bearbeitungsstaub verunreinigen die Werkluft und kommen so zur Inhalation. Die in der Hartmetallindustrie verwendeten Ausgangsstoffe sind häufig wasserlöslich (Metalloxyde, -oxalate usw.) und damit auch plasmalöslich. Das Einatmen eines solchen toxischen Staubes kann zu einer Vergiftung führen; die löslichen unschädlichen Stäube können auch resorbiert und über Nieren oder Darm wieder ausgeschieden werden. Inerte Metall- und Metalloxydstäube werden inhaliert und in den Atemwegen abgelagert; es kommt dadurch zu Röntgenverschattungen, deren Dichte sich mit dem Atomgewicht der Metalle variiert. Anfangs brauchen die inerten Stäube auch keine Fibrose zu erzeugen, sie liegen nur im Gewebe deponiert und beeinträchtigen—auch in niedrigsten Konzentrationen—die Elastizität des Gewebes. Manche Stoffe wirken mehr, andere weniger; ebenso sind manche Menschen gegen Staubeinwirkung empfindlicher, andere haben dichte Verschattungen an den Lungen, sind aber subjektiv beschwerdefrei und zeigen auch objektiv keine oder nur geringe Symptome. Lungenschädigung durch den Hartmetallstaub ist ein neues

Gebiet in der Medizin. Die vorliegende Studie will die Entwicklung und die Vorgänge und die damit verbundenen gesundheitlichen Gefahren in diesem Industriezweig verfolgen.

I. Hartmetall

a) Begriff

Die Hartstoffe Diamant, Korund (Aluminiumoxyd), Karborund (Siliziumkarbid) und Borkarbid dienten schon seit langer Zeit als wichtige Werkstoffe für Dreh-, Schleif- und Zieharbeiten. Erst in den letzten Jahrzehnten fanden allmählich die hochschmelzenden Karbide der Metalle Titan, Tantal, Molybdän und Wolfram als Grundmassen der heutigen „Hartmetalle“ technische Bedeutung. Die Geschichte der technischen Verwendung der Hartmetalle beginnt mit dem Anfang des 20. Jahrhunderts; zu diesem Zeitpunkt hatte man schon genauere Kenntnisse über die hochschmelzenden Metalle und deren Karbide gewonnen. So wurden 1909 geschmolzene Wolframkarbidkugeln als Uhlager empfohlen, 1914 konnten Ziehsteine aus dem geschmolzenen Wolframkarbid hergestellt werden; etwas später führte man das pulvermetallurgische Sinterverfahren (statt des Schmelzofenverfahrens) in die Behandlung der hochschmelzenden harten Karbide ein. Die Pulvermetallurgie gilt heute als ein der grundlegendsten Herstellungs- und Bearbeitungsverfahren für gewisse metallische Werkstoffe. In diesem Verfahren werden die in Pulverform anfallenden oder gemahlenden Metalle bzw. deren Legierungen durch Sintern und vorausgehendes oder gleichzeitiges Pressen zu Formkörpern verarbeitet. Die Erzeugnisse unterscheiden sich äußerlich kaum von solchen, die durch Gießen, Walzen oder Schmieden hergestellt werden. Verwendet werden hierbei Mischpulver aus Metallen, Legierungen, Karbiden, Graphiten und Edelsteinen; es werden dadurch neue Eigenschaften „gezüchtet“, die auf andere Weise nicht zu erreichen sind. Es handelt sich hier also um die Erzeugung, Behandlung und Veredelung feinteiliger technischer Produkte mit besonderen physikalischen, chemischen und mineralogischen Eigenschaften (B e n e s o v s k y ¹⁾).

¹⁾ s. Literaturverzeichnis

Der so entstandene Wissenszweig „Staubtechnologie“ lehrt Arbeitsweisen und -mittel, um Feststoffe über die Staubform physikalisch zu beeinflussen und zu veredeln. Diese Technologie befaßt sich mit Lagerung, Ausschleudung und Zerkleinerung der Erden und Mineralien, mit der Konstruktion hierfür brauchbarer Staubmühlen u. anderer Verfahren zur Herstellung feinteiliger Stäube (Meldau). Man erforscht die physikalischen Eigenschaften der Stäube, wie Korngestalt, Kristallgefüge, Größenverteilung, Oberflächenbeschaffenheit usw., die bei der Bearbeitung der Ausgangsstoffe verändert werden.

So verlieren die feingemörserten Verwendungsstäube die den Mineralien eigentümliche Kristallform, sie erscheinen durch die mechanischen Einwirkungen in einer xenomorphen Form: ihre Struktur ist „gemahlen“. Manchmal kommt es zu einer stacheligen Rekristalisation der Oberflächen feinstgemahlener Hartmetallteilchen (Olbrich). Man konnte beobachten, daß die bei der nassen oder auch trockenen Feinstmahlung aufgetretenen Kristall-Gitterschäden ausgeheilt werden und die Mineralteilchen sich zu Idealkristallen umformen.

Schon im Altertum wurden feinverteilte Metalloxyde und andere Verbindungen in Pulverform in hüttenmännischer Kunst auf dem Wege des Sinterns verwendet (so hat man den Schwertstahl durch Zerkleinern und Neuschweißen veredelt). Heute erzeugt man die gewünschten Legierungen auf thermisch-mechanischem Wege, indem man gewisse feinstgemahlene Metallpulver mischt und sintert. Im letzten Jahrhundert griff man auf diese Methode zurück, da die Schmelzpunkte der seltenen und edlen Metalle für jeweilige technische Hilfsmittel zu hoch lagen, wie bei den Metallen der IV, V u. VI Gruppe des periodischen Systems (Ti—1795°, V—1720°, Nb—1950°, Ta—2996°, Cr—1545°, Mo—2620°, W—3380° C und deren Karbide). Die durch Karburieren und Sintern gewonnenen Karbide und Hartstoffe sind durch ihre hohen Schmelzpunkte, die zum Teil höher liegen, als die der Elemente Wolfram und Kohlenstoff, ihre metallische Leitfähigkeit, ihre hohe Härte und Warmfestigkeit, ihre Legierbarkeit mit den Metallen der Eisengruppe und auch durch ihre chemische Beständigkeit ausgezeichnet (Kieffer und Hotop).

Unter Sintern versteht man Erhitzen von Formstücken aus pulverförmigen Metallen (oder auch keramischen Massen) nur so weit, bis die Ecken und Kanten der Kristalle gerade zu schmelzen beginnen. Dadurch backen die Körner zusammen, während die meisten Zwischenräume erhalten bleiben. Es ergeben sich daraus feste, aber poröse Formstücke. Durch Sintern erreicht man aus Metallen und Verbundstoffen verschiedene Legierungen mit Eigenschaften anderer Stoffe in mechanischer, chemischer, elektrischer und magnetischer Hinsicht. Diese neuerzeugten wertvollen Eigenschaften beruhen auf Auswahl der Verbundmischung, Korngröße, Korngestalt, Porosität, kapillar eingesaugten Füllmasse, Grad der Sinterung, Kontaktmetamorphose usw.

Unter „Sinterhartmetallen“ versteht man gesinterte Werkstoffe, die zu mehr als 80⁰% aus hochschmelzenden Karbiden und zum Rest aus Metallen oder Legierungen der Eisen-Gruppe als zähem Bindemittel (Hilfsmetall) bestehen. Als Grundstoffe zur Herstellung dieses Werkstoffes dienen also einerseits die pulverförmigen Karbide des Wolframs, Titans, Tantals, sowie in untergeordnetem Maße die Karbide des Molybdäns, Vanadiums, Niobs oder Chroms, andererseits Kobalt-, Nickel- oder Eisenpulver. Die wichtigsten heute hergestellten Hartmetalle enthalten in verschiedenen Prozentsätzen Wolframkarbid, Titankarbid und metallisches Kobalt. Zum Legieren dieser Bestandteile ist man auf das pulvermetallurgische Verfahren angewiesen, da die Karbide einen so hohen Schmelzpunkt haben, daß ihre Formung durch Schmelzen unter normalen Umständen technisch unmöglich wäre.

b) Technologie

Am gebräuchlichsten ist die Herstellung von pulverförmigen Karbiden durch die Karburierung der hochschmelzenden Metalle (Mo, W, Ta) oder ihrer Oxyde (TiO_2 , V_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5) mit festem Kohlenstoff unterhalb des Schmelzpunktes der Karbide (WC , Mo_2C , TiC , TaC). Der Kohlenstoff wird in Form von feingemahlener Zuckerkohle, am zweckmäßigsten jedoch in Form von ungeglühtem Flamm-

ruß beigemischt. Die Metall-Kohle- oder Metalloxyd-Kohlegemenge werden in Kugelmøhlen oder Kollergängen feinstvermahlen und innig gemischt. Es kann hierbei trocken unter Luft oder Schutzgas (Wasserstoff, Kohlenoxyd, generatorgasähnliche Gasgemenge oder gespaltenes Ammoniak, falls keine Nitritbildung zu befürchten ist, oder naß unter organischen Flüssigkeiten gemahlen werden. Bei der oft mehrere Tage dauernden Feinstmahlung überziehen sich die Karbide derart fest mit einem Hilfsmetallfilm, daß das Metallpulver sich nicht mehr magnetisch von den Karbidteilchen scheiden läßt. Mit steigender Mahldauer nimmt die Korngröße erheblich ab, dabei verdoppelt sich das Füllvolumen. Die Erhitzung wird in einer oder mehreren Karburierungsstufen in elektrisch geheizten Öfen vorgenommen. Die Reaktionstemperaturen liegen je nach der Karbidart zwischen 1200 und 1900° C. Die Gefahr der Oxydation des Mahlgutes ist im Wasserstoffmilieu am geringsten. Das Mahlgut wird nach dem Trocknen einer Nachreduktion unter trockenem Wasserstoff bei etwa 600 bis 700° C unterzogen. Je kleiner die Korngröße und je höher die Gløhdauer und Gløhtemperatur, desto besser ist die Entkohlung des Pulvergemisches.

Nach dem Karburierungsvorgang werden die verschiedenen Pulver in die Formgebungsanlage gebracht. Die durch Mahlen und Mischen entstandenen feinen nachreduzierten Karbid-Hilfsmetall-Gemenge werden in Stahlmatrizen in geeignete Støcke gepreßt (Preßdruck ca. 1—2 t/cm²), welche in Gegenwart von Wasserstoff bei einer Temperatur von ca. 1000° C vorgesintert werden. Dadurch erhält das Material die Konsistenz des gehärteten Gipses und ist leicht formbar. Die Verfestigung des Materials in der Vorsinterung ist als Hilfsmetalleffekt zu betrachten; dadurch ist es möglich, daß die gewünschten Støcke gedreht, gefeilt oder zu Profilkörpern geschliffen werden können. Darauf folgt die Fertigsinterung bei ca. 1500° C in einer wasserstoffgeschützten Atmosphäre in Kohlerøhröfen, Kohlespiral-Vakuumöfen, in Durchsatzöfen mit Molybdänheizleitern oder in Hochfrequenz-Vakuumöfen. Zur Fertigsinterung werden die

Formstücke auf Graphit oder Sintertonerdeplatten gelegt und, wenn notwendig, mit Aluminiumoxyd oder Graphitpulver bedeckt, um eine übermäßige Entkohlung durch das Schutzgas zu vermeiden und eine gleichmäßige Wärmeübertragung zu erreichen. Bei der Fertigsinterung schrumpfen die Metallstücke beträchtlich zusammen und erhalten die endgültigen Eigenschaften, werden besonders hart und sehen metallisch aus.

Dabei fällt es auf, daß mit einem fortschreitenden Vermahlungsgrad und einer steigenden Kornverfeinerung eine Härtesteigerung der fertigen Sinterlegierungen eintritt (Rockwellhärte über 90). Darum kann die Sintertemperatur, entsprechend einem Feinmahlungsgrad, gesenkt werden. Ebenso kann durch Drucksinterung die Porosität der Legierungen mit geringen Kobaltgehalten bei Sintertemperaturen bis zu 2000° C weitgehend herabgesetzt werden; durch Heißpressen lassen sich schon bei 1375° bis 1500° C sogar porenfreie Hartmetalle herstellen, die um einige Rockwell-Einheiten höher liegen.

Neben Sinterverfahren wird heute für die Herstellung von hochschmelzenden Werkstoffen aus Wolfram, Molybdän, Titan usw. auch das Lichtbogenverfahren im Hochvakuum angewendet. Hierbei werden Elektroden verwendet, die aus dem Metallpulver des betreffenden Stoffes hergestellt sind und sich im Lichtbogen selbst verzehren (in die Schmelze eingehen), oder auch Wolframelektroden, die einen höheren Schmelzpunkt haben, als die herzustellende Metallegierung.

Wichtigste Anwendungsgebiete des Hartmetalls liegen in der Herstellung von spanabhebenden Werkzeugen, Bohr-, Schrägwerkzeugen im Bergbau, Ziehsteinen, Ziehmatrizen in Drahtziehereien, Kontaktwerkstoffen in der Elektrotechnik, magnetischen Werkstoffen, Dauermagneten, metallkeramischen Werkstoffen (Cermets) und von verschiedenen Werkzeugen oder deren Teilen mit besonderer Verschleißfestigkeit. Die Zusammensetzung des Hartmetalles ist natürlich dem jeweils gewünschten Verwendungszweck angepaßt. Waren anfangs die Hauptanwendungsgebiete auf spanabhebende Werkstücke, Ziehsteine, Ziehmatrizen usw. beschränkt, so kam man bald infolge der hohen Temperaturbeständigkeit auf bestimmte hochhitze- und zunderfeste Hartmetallsorten, die in der heutigen Luftfahrt- und Raketentechnik Verwendung finden.

Zur Herstellung von Hartmetall werden in erster Linie Wolframkarbide verwendet. Sie weisen einen besonders hohen Härtegrad auf. Tantalkarbide zeigen einen hohen Widerstand gegen „Kraterbildung“ an Schneidewerkzeugen. Deshalb wird öfters dem Wolframkarbid eine geringe Menge von Tantalkarbid oder Titankarbid, welches eine ungewöhnliche Hitzebeständigkeit besitzt, zugegeben. Wolfram-Titan-Doppelkarbide sind korrosionsbeständig; diese Eigenschaft haben auch die Chromkarbide. Die Legierungen mit Tantal-Niobkarbid-Mischkristallen übertreffen in Härte die Legierungen mit dem reinen Tantalkarbid. Von den anwendbaren Hilfsmetallen ist Kobalt am bildsamsten. In gewissen Fällen wird auch Nickel und Eisen gebraucht. Die Platingruppe wird nur in den Fällen verwendet, wo eine hohe chemische Beständigkeit erforderlich ist.

Kurz nach dem ersten Weltkrieg wurde von der Osram-AG das „Widiametall“ auf den Markt gebracht. Es ist fest und fast so hart „wie Diamant“. Es behält seine Härte bis zur Rotglut bei. Dadurch sind die Höchstleistungen an Schnelldrehbänken, an Fräs- und Hobelmaschinen (Schneidewerkzeuge) möglich geworden. Widiametall ist eine gesinterte Wolframkarbid-Kobalt-Legierung. Man entwickelte es weiter: Wolframkarbid mit 10% Titankarbid und 6 - 12% Kobalt - Widia X — für Schneidewerkzeuge zur Bearbeitung von besonders zähem Material. In der weiteren Entwicklung ersetzte man Wolframkarbid ganz oder teilweise durch die Karbide des Tantals, Titans, Molybdäns, Niobs, Chroms oder Vanadiums, das Kobalt durch Nickel oder Eisen oder deren Mehrstofflegierungen.

„Titanit“ ist eine $\text{Mo}_2\text{C-TiC-Ni(Cr-Fe)}$ -Legierung, geeignet zur Feinstbearbeitung von Stahl, oder als Feinbohrqualität: $\text{TiC—65\%}$, $\text{Mo}_2\text{C—15\%}$, $\text{WC—10\%}$, $\text{Co—8\%}$, $\text{Ni—2\%}$, gegebenenfalls auch Vanadium- oder Niobkarbid.

„Ramet“ nimmt man zur Bearbeitung von Hartguß; es ist eine Wolframkarbid-Kobalt-Legierung mit geringen Gehalten (1—2%) an Tantal- oder Niobkarbid, bzw. Tantal-Niobkarbid-Mischkristallen bei gleichzeitiger Anwesen-

heit von ca. 0,5—2% Molybdän- oder Titankarbid.

„Böhlerit“ ist ein zunderfestes Hartmetall und besteht aus Titankarbid — bis zu 50%, WC — 20%, Mo_2C (oder TaC/NbC) — 15%, CrC — 5% u. Co/Ni — bis zu 10%. Die maximale Mikrohärtigkeit errang bisher die Legierung mit ca. 56% TiC, 23% WC und 21% CrC.

In der „Metallkeramik“ werden Pulver verschiedener Metalle (Nickel, Chrom, Molybdän, Wolfram, Vanadium, Titan) oder deren Legierungen (Ferrochrom, Ferromangan, Ferrowolfram, Chromsilizium u. a.) in keramische Massen eingemischt. Das Metallpulver durchdringt die Masse völlig. Dabei entsteht ein Körper, der metallische und keramische Eigenschaften besitzt. Als Ausgangsstoffe sind alle keramischen Massen geeignet, die Unplastischen werden durch Hinzufügen entsprechender Klebemittel, wie Stärke oder Sulfitablauge plastisch und formbar gemacht. Die Menge des Metallzusatzes richtet sich nach der Formbarkeit der keramischen Massen. Für höhere Metallgehalte wird das Metallpulver zwecks Formbarkeit mit kolloidreichen anorganischen Bindemitteln vermischt. In dieser Weise erzeugt man hochhitzebeständige Werkstoffe (Cermets) für Stahltriebwerke, ebenso Bremsbeläge usw.

Durch Reduktion von Eisen- und Nickelsalzen gewinnt man Metallpulver mit bestimmten magnetischen Eigenschaften; dasselbe erreicht man durch Erhitzen des Oxalatgemisches des Nickels und Eisens, es bildet sich Nickeisen-Legierung. Das Pressen und Sintern von Eisenpulver führt zu Sintereisen - einem Werkstoff von hoher Festigkeit. Kupferpulver wird heute für die Herstellung von Sinterlagern verwendet. Die aus Kupferpulver erzeugten elektrischen Kontakte stellen Verbundstoffe mit Wolfram und Molybdän dar, die sich als Starkstromkontakte unter Schaltflüssigkeit - wegen ihrer großen Lichtbogenfestigkeit und geringer Schweißneigung - ausgezeichnet bewährt haben.

II. Staubgefährdung der Arbeiter in der Hartmetallurgie.

In einem pulvermetallurgischen Werk teilt man die Arbeitsgänge in der Herstellung des Hartmetalls folgendermaßen ein:

1. Pulverabteilung mit Vorratslager für das zu verarbeitende Pulver, verbunden mit einer Aufbereitungsanlage. In dieser wird das Metallpulver mit den in Frage kommenden Legierungsbestandteilen gemischt, es werden Anfeuchtungsmittel zugesetzt oder Vorglühungen durchgeführt:

- a) Reduzieren, Karburieren
- b) Sieben, Mahlen, Mischen, Trocknen.

2. Nach dieser Aufbereitung wird das Pulver in die Formieranlage gebracht. Durch Einbringen in den Walzspalt entsteht in einem kontinuierlichen Walz- bzw. Preßvorgang ein Band, das zur Sinterung weiterläuft:

- a) Pressen
- b) Schleifen
- c) Abdrehen
- d) Feilen

3. Im Sinterofen, das mit der Formgebungsanlage synchronisiert ist, läuft das Band ebenso kontinuierlich durch und wird auf einen dahinterstehenden Haspel aufgerollt.

In der Metallurgie können wir zwei Arten von Entstehung des Gewerbestaubes unterscheiden:

1. Hüttenstaub und Hüttenrauch.

Dieser besteht aus Teilchen abgeplätteter Oxydschichten und flugfähiger, lufterhärteter Schlacke. In Metallhütten tragen die verschiedenen Schmelzpunkte des verhütteten Gutes zur Rauch- und Staubbildung bei.

Ein einfaches Beispiel dazu ist das Legieren von Zink und Kupfer zu Messing. Dabei verbrennt ein Teil des Zinkes wegen Überhitzung (Zinkrauch) und entweicht durch den Kamin mit jenen Verhüttungsprodukten, die bei der Umsetzung gasförmig werden. Ob der Zinkrauch sich später als Staub abscheidet und welche Teilchengröße er bei der Kondensation annimmt, hängt von verschiedenen Umständen ab, hauptsächlich von der Art der Abkühlung und vom Druck und Dichte der Trägergase.

Ebenso verhalten sich in der Hartmetallurgie die Oxyde und andere verwendete Metallverbindungen in den Vorgängen der Reduktion, Karburierung und Sintern. Hüttenrauche erleiden oft in der Luft sowie im Boden weitgehende Veränderungen.

2. Bearbeitungsstaub

Bei Bearbeitung der Werkstoffe in den Metallwerken entwickelt sich Staub in allen Arbeitsgängen. Die Beschaffenheit des Staubes entspricht der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials. So wird in dem Herstellungsprozeß des Hartmetalls die Luft der Arbeitsräume mit Pulverstaub verunreinigt. An Arbeitsstellen, an denen Staub entsteht oder aufgewirbelt wird, sind Staubsaugvorrichtungen angebracht. Die Menge und chemische Zusammensetzung des schwebenden Staubes variiert in einzelnen Abteilungen und Arbeitsgängen. Dabei sind auch äußere Einflüsse, besonders die Witterung maßgebend. Die meisten technischen Nutzküubstoffe werden durch Vermahlung gewonnen. Das Mahlen erzeugt sehr viel Staub. Die Zerkleinerung in den Mühlen wird durch Druck, Schlag, Stoß, Abscheren und Reibung bewirkt. Menge und Gestalt der beim Schleifen entstehenden Staubteilchen hängen in hohem Maße von der die Schleifstelle benetzenden Flüssigkeit ab. Man meint verschiedentlich, daß das nasse Metallschleifen gegenüber dem trockenen viel weniger gesundheitsschädigend sei. Die feinste Oberflächenbearbeitung bei Metallen besteht darin, daß vielflächige Mineralteilchen oder Diamantstaub mit rundlichen Kanten drückend und glättend über die zu bearbeitende Oberfläche rollen oder gleiten; auf diese Art wird Feinststaub entwickelt, der in der Luft schwebt.

Das durch den Staubeinfluß am meisten gefährdete menschliche Organ ist die Lunge. Jeder Mensch atmet täglich ca. 12 m³ Luft ein. Die Atemfläche ist 75 mal größer als die Körperoberfläche, daher hat die Möglichkeit einer gewerblichen Schädigung der Lunge und des Atemtraktes ausschlaggebende Bedeutung. Unter den Arbeitern in Hartmetallwerken treten öfters Reizhusten, unklare Bronchitiden, ja sogar Kurzatmigkeit auf. Auch akute und chronische Pneumoni-

tiden werden bei Arbeitern in einem ausgesprochenen Staubmilieu beschrieben. Bei fortgeschrittenen Pneumokoniosen kommt es zu Begleitemphysem und Atelektase. Diese Vorgänge bedingen Herabsetzung der Lungenfunktion und Einschränkung oder Aufhebung der Arbeitsfähigkeit. Daneben sind metallbedingte allergische Hautaffektionen und Toxikosen bekannt; das Verschlucken des Materials führt gelegentlich zu Störungen im Magen-Darmtrakt.

Was die Metallstaubinhalation betrifft, so fanden Zenker u. Langguth Eisenoxyd in den Lungen. Zenker (1867) bewies, daß Eisenoxydstaub in der Lunge ohne gröbere Gewebsveränderungen abgelagert wird. Es ist heute als eine „Siderose“ der Lungen in den Metallwerken bekannt.

Das Staubproblem in der Hartmetallindustrie wurde von Jobs u. Ballhausen (1940) untersucht. Sie gingen von technischen sowie von medizinischen Gesichtspunkten aus u. unternahmen Kontrolluntersuchungen in einem Werk, welches 2 Jahre im Betrieb war. Es wurden verschiedene Arbeitsprozesse beobachtet, einige Konimetermessungen über die Staubmenge durchgeführt, ebenso einige Proben des sedimentierten Staubes untersucht. In dem genannten Betrieb wurde die an den Schleifmaschinen von der Bearbeitung des versinterten Hartmetalls abgesaugte Luft nach Filtration für die Raumerwärmung wieder aufs neue verwendet. Die Filteranlage aber konnte die kleinsten Teilchen (kleiner als 5 μ) nicht beseitigen. Diese kleinsten Partikel entstehen auch bei Formung des Metalls, passieren die meisten Filteranlagen und schweben in der Luft der Werkstätten. Die gesundheitsschädigende Wirkung jener Teilchen besteht darin, daß sie mit der Atemluft in die tiefsten Alveolen gelangen, da abgelagert werden und das Gewebe schädigen.

Sjöberg (1950) befaßte sich eingehend mit der Metallstaubirritation an Lungen. Er unterscheidet mechanische und chemische Staubirritation und bakterielle Komplikationen bei Staubinhalation. Durch mechanische Einwirkungen entstehen Lungenfibrosen. Die chemische Wirkung beruht auf der Löslichkeit des Staubes in Gewebesäften oder in Verbindungen oder Komplexen des Metalls, die eine giftähn-

liche oder auch allergisierende Wirkung entfalten können. Bei den bakteriellen Komplikationen sind die Staubteilchen als Trägersubstanz beteiligt und leisten so der Infektion Vorschub. Diese Wirkungen können miteinander kombiniert sein, — daraus resultiert das wechselvolle Bild einer Pneumokoniose. Die Hartmetallstäube sind Mischstäube, von seiten der Metalle meist inert. Sie lagern sich im Interstitium ab und können viele Jahre überhaupt nicht bemerkt werden, da sie vorerst keine krankhaften Symptome hervorrufen. Der Ausgang der Erkrankung ist doch öfters rapid, — man hat den Eindruck einer Pneumonitis bzw. chemischen Bronchopneumonie.

Nach Staubmessungen von Lundgren u. Ohmann (1954) besteht der reine Staub bei Reduktions- und Karburierungsöfen aus Wolframsäure, metallischem Wofram, Wolframkarbid, Titandioxyd, Titankarbid, Kobaltoxalat, metallischem Kobalt und Kohle. Beim Sieben, Mischen, Mahlen und Trocknen sind im Staube diese Substanzen rein und gemischt, in der Formieranlage Wolfram- und Titankarbid und metallisches Kobalt. Die Partikelgröße des Schwebestaubes fanden sie zu 90—100% unter 4 μ :

1. Staubproben aus der Einatmungszone.

a) Pulverabteilung.

Reduktion,) 1,1 — 32,0 mg/m³, davon W 72-78%, Ti —, Co —.
Karburieren)
Mahlen)
Mischen) 3,7—26,0 mg/m³, davon W 85%, Ti—, Co 5—12%

b) Formierabteilung

Pressen 15,0 mg/m³ davon W 80%, Tit. 6%, Co 14%
Schleifen 0,1—3,4 mg/m³, davon W 88%, Tit 0,2%, Co 7%
Abdrehen 7,0—7,5 mg/m³, davon W 70%, Ti 5%, Co 8%

2. Staubproben aus der allgemeinen Luft in Arbeitsräumen

c) Formierabteilung

Pressen 0,7—3,0 mg/m³, davon W 85%, Ti 12%, Co 5—8%
Schleifen 0,2—0,7 mg/m³, davon W 80—85%, Ti 7—12%, Co 2—8%

Zu diesen Staubmessungen wurden Zeiß-Konimeter, Midget Impinger und Filterpapiermethoden in mehreren Gängen angewandt.

In der Sinterabteilung kamen Hartmetallverbindungen im Luftstaube in nicht nennenswertem Maße vor, da diese Abteilung von den Pulver- und Formgebungsabteilungen völlig getrennt und die Staubentwicklung bei dem Sintervorgang gering ist.

Die Fortschritte der Chemie haben es im letzten Jahrzehnt ermöglicht, auch die kleinsten Mengen von schädigenden Stoffen in der Luft zu ermitteln und ihre Menge zu messen. Erfahrungen an Menschen, ebenso Tierexperimente führten in USA dazu, daß „Maximum allowable concentrations“ für einzelne Gifte und Stäube ermittelt werden. Die noch ungiftigen Konzentrationen von Giftstoffen oder Staub zeigen den Gehalt an Luftverunreinigung an, dem der Arbeiter durch einen 8stündigen Arbeitstag ohne Schaden ausgesetzt sein kann. Die Grenzwerte sind für den Menschen teilweise noch empirisch festgelegt, da die Erfahrungen mit den in die Industrie neu eingeführten Elementen und Stoffen noch nicht vorhanden sind. Diese ungefähre unschädliche Konzentration wird auf Grund von Tierexperimenten (z. B. Inhalation verschiedener Metallstäube) angenommen. Der Staubgehalt in der Luft ist eine schwankende Größe. Er wird in der Atmosphäre als Pegel gemessen und in einer Einheitsmenge Luft entweder nach Gewicht oder Teilchenzahl angegeben. So stellt die Messung des Staubgehaltes fest, wie groß das Gewicht des Stoffes in einem m^3 Luft bei gleichbleibenden Druck- und Temperaturverhältnissen enthalten ist: Staubgehalt g/m^3 oder mg/m^3 .

Der gesunde Organismus verfügt über verschiedene wirksame physiologische Schutzeinrichtungen gegen Staub in der Einatmungsluft, wie z. B. Nasenfilter, in den tieferen Atemwegen Flimmer- und Staubzellen. Es gibt auch reflektorische Schutzmechanismen, wie Räuspern, Niesen und Husten. So ist die Entsehung von Staublungen teils auf die ungenügende Filterfähigkeit der Nase zurückzuführen. Reiz und Entzündung der Nasenschleimhaut belegen die Nase und zwingen zur Mundatmung. Dadurch ist die Vorwärmung der Luft beeinträchtigt, es entsteht Kälteschädigung der Schleimhaut und die

Reinigung der Luft ist behindert. Reizende Staubarten führen zu Geschwürbildungen an der Haut und an den Schleimhäuten, zu Perforationen in der knorpeligen Scheidewand bis 2 cm hinter dem Rande der Nasenlöcher. Hier können bei Chromarbeitern Geschwüre schon nach einer Exposition von etwa einer Woche entstehen.

Gelangt trotzdem der Staub in die tieferen Luftwege, so liegt die erste Etappe der Staubbekämpfung an den Alveolarphagozyten. Staubteilchen, die in die Flüssigkeitsschicht an der Wand der Alveolen gelangen, erreichen an den Stellen der Wand, die frei von Zellen sind, die interstitielle Flüssigkeit. Die Lymphgefäße beginnen in den Wänden der Bronchiolen und der Endzweige der Arteriolen. Die Ansammlungen der Staubphagozyten befinden sich im Bindegewebe rund um den Anfang der Gefäße (Mottura). Hierher gelangt der Staub in der Flüssigkeit der Gewebespalten. Die Alveolarflüssigkeit ist eine Schicht von ca. 0,2 μ als Alveolbedeckung (Macklin). Alveolarflüssigkeit ist Gewebsflüssigkeit oder Exsudat, produziert von dem Alveolarepithel (Hayek: von Blutkapillaren). Macklin fand Staubecken (sumps) von lymphatischem Gewebe, in die der Staub mit Flüssigkeit abtransportiert wurde. Solche Sumps sitzen am Ductuli alveolares oder an Bronchioli respiratorii, aber auch in den Interlobulärspalten. Durch zu viel Staub wird so ein Sump zu einem Locus minoris resistentiae.

Hayek weist auf die Retraktion der Alveolarfortsätze in saurem Milieu, welche die Staubaufnahme begünstigt. So bedingen ein Sympaticusreiz, ebenso Adrenalin und Kohlendioxyd im Tierversuch eine vermehrte Staubaufnahme. Darum seien auch Pykniker staubgefährdeter. Sie sind nämlich sympathicoton veranlagt, ihr Stoffwechsel ist nach der sauren Seite verschoben. Hayek fand in den Staublungen eine Vermehrung der sezernierenden Keulenzellen in den Bronchiolen. Eine vermehrte Schleimbildung blockiert den Staub und er kann hinausbefördert oder phagozytiert werden, zuletzt kann auch der von den Phagozyten aufgenommene Staub per vias bronchiales hinausbefördert werden. Der nicht phagozytierte Staub wird durch den unteratmosphärischen Druck in dem interstitiellen

Gewebe mit Alveolarflüssigkeit in das Lungengerüst eingesaugt und in der Nähe der Grenzmembranen (in dem Bindegewebsraume) gespeichert. Hayek beschreibt Mischstaubgranulome mit perinodulärem Emphysem. Er zeigt, daß an der Entstehung einer Staublunge zuerst die Brochioli respiratorii angegriffen werden und danach die Mantelgewebe der Lymphbahnen. Eine andere Art einer Staublungenentstehung ist die isolierte Hilusverschwielung, die zur Einmauerung des Hilus führen kann. Auch gibt es die Möglichkeit, daß der Staub sich in der Lichtung der Alveole abgelagert. Dies ist insbesondere bei allen inerten Stäuben gegeben. Es handelt sich um winzig kleine Depots durch eine dichte Zusammenlagerung von Staubphagozyten. Zwischen diesen kann sich ein retikuläres Faserwerk entwickeln. Gelegentlich kann eine neugebildete epitheliale Zellschicht diese Staubherde von dem Restlumen der Alveole abschließen und jahrelang den Staub in der Lunge unverändert liegenlassen (L ü t h r a t h). Der Prozeß ist mit einer chronischen Pneumonie mit einer Karnifikation zu vergleichen.

G ä r t n e r führt die Entstehung von Staublungen auf den Einfluß des vegetativen Nervensystems zurück. Er weist auf die symmetrisch-segmentale Anordnung der Staubherde an der Lunge in der Röntgenaufnahme. D e l a r u e weist auf die Minderwertigkeit entsprechender Stellen in der Lunge durch eine vorherige Schädigung. In diesen gelähmten Stellen lagert sich der Staub zuerst ab. Durch chronische Reize entsteht eine retikuläre hypertrophische Pneumonie, auf deren Grundlage weitere Staubablagerung zustande kommt. Eine bestehende Sklerose wird durch den eingeatmeten Staub begünstigt und verstärkt. Er zeigte im Tierversuch, daß eine Pneumokoniose sich nur an einer vorgeschädigten Lunge als eine Sekundärerscheinung entwickelt. In diesem Zusammenhang sei auf die Dämpfe in den Metallwerken hingewiesen, die aus den verschiedensten Verbindungen und Komplexen, am häufigsten jedoch aus Oxyden hervorgehen und inhaliert die Lunge im Sinne T e l e k y's als eine gewerbliche Vergiftung schädigen.

III. Die Toxicologie der Ausgangsstoffe in der Hartmetallurgie.

Die in der Hartmetallurgie vorkommenden Stäube sind anorganische Mischstäube von verwendeten Metallen bzw. deren Verbindungen. Bei der Bearbeitung wird dem Gemisch reichlich Kohlenstaub beigemengt. So ein Mischstaub gilt im Sinne einer Lungenverstäubung im allgemeinen als inert bzw. unspezifisch. In der vorliegenden Studie ist es angebracht, die einzelnen Elemente in Beziehung auf ihre Toxizität zu besprechen. Anschließend werden die Staubwirkungen an den Atemwegen behandelt und schließlich die bisher in der Literatur gebrachten Auswirkungen der Legierungsstäube vorgeführt.

Titan

Chemisches Zeichen Ti
Ordnungszahl 22
Atomgewicht 47,90
Spezifisches Gewicht 4,5
Schmelzpunkt 1795° C.

Titan ist ein sehr hartes Metall. Es kommt vor in vielen Mineralien, wie Rutil (TiO_2), Ilmenit (FeTiO_3), Titanit usw. Aus Gestein wird das Metall nach dem Thermitverfahren oder im elektrischen Ofen als Ferrotitan gewonnen. In der Industrie wird das feuchte Metallpulver (mit über 20% Wasser) verwendet. Das feinstgemahlene trockene Metallpulver und halbfertige Legierungen von Titan oder Titan-Nickel geraten in Brand oder explodieren, wenn die Behälter aus Glas sind und zerbrechen. Man nimmt an, daß die Glassplitter Funken erzeugen. Auch ist das Pulver oxydationsempfindlich. In Werken sollte man für eine gute Ventilation Sorge tragen, damit die Staubmenge in der Luft nicht die Explosionsgrenze erreicht. Reines metallisches Titan wird aus TiCl_4 durch Reduktion mit Magnesium gewonnen. Das Metall oxydiert schnell und absorbiert gierig alle Gase. Das metallische Titan wird zur Stahlveredelung verwendet. Durch seine geringe Dichte und höchste Festigkeit ist es ein besonders geeignetes Material im Flugzeugbau. Aussichtsreich in Verwendung sind die Legierungen

mit Chrom, Molybdän und Vanadium, insbesondere bei höheren Temperaturen, da sie warmfest sind. Auch die Korrosionsbeständigkeit ist in manchen Medien dank der Oxydationsschicht an der Oberfläche größer, als die des rostfreien Stahles. Der metallische Titanstaub wie Titandioxyd sind gesundheits-schädigend, die Salze hochtoxisch (S a x, 1951).

Ballota (1931) untersuchte die Wirkung der Titanverbindungen im Tierversuch. Er konnte feststellen, daß Titan für den tierischen Organismus unschädlich war.

L e n z i (1936) erzielte im Tierversuch durch Inhalation von Titandioxydstaub eine Peribronchitis und peribronchiale Pneumonie, die nach seiner Meinung zu Pneumosklerose führen. Er nannte das Bild „Titanokoniose“.

Vanadium

Chemisches Zeichen V

Ordnungszahl 23

Atomgewicht 50,95

Spezifisches Gewicht 5,69

Schmelzpunkt 1720° C.

Vanadium ist ein hartes beständiges Metall. Es wird von Salz- und Schwefelsäure nicht angegriffen, wird nur von Flußsäure, Salpetersäure und Königswasser aufgelöst. Es ist sehr korrosionsbeständig gegen Wasser. Es kommt in gewissen Gesteinen, wie Vanadinit und Karnotit vor.

In der Metallindustrie ist es erst in der letzten Zeit zu Legierungen verwendet worden, da die Herstellung reines Vanadiums nur schwer gelingt. Auch die geringsten Mengen (bis 2%) neben Chrom, Mangan und Silizium erhöhen die Elastizität und Festigkeit von Stahl bedeutend. So werden daraus Schneidewerkzeuge angefertigt, ebenso findet die Legierung als Baustahl Verwendung. Vanadium ist ein Bestandteil der besten Legierungen für Hochgeschwindigkeitsstähle - dort bedingt es eine gleichmäßige Verteilung der Karbide im Eisengerüst, damit eine stabile Feinstruktur und höchste Festigkeit sogar in höchsten Temperaturen. Vanadiumpentoxyd wird auch bei dem Schwefelsäure-Kontaktverfahren verwendet.

Ein trockener Reizhusten, begleitet von Hämoptoe wurde von

Dutton (1911) dem Vanadium zugeschrieben. Er beschrieb auch toxische Symptome und dachte, daß Lungenphtise eine Komplikation des Krankheitsbildes war.

Koelsch (1937) vermerkt, daß längere Staubeinatmung des Vanadiums Blutarmut, Reizung der Schleimhäute, Veränderung der Lungenbläschen mit Lungenblutung erzeugt, ebenso die Lungentuberkulose begünstigt.

Symanski (1939) schilderte 19 Fälle vom akuten Reizhusten mit einer chronischen Bronchitis in metallurgischen Betrieben. Er führte die Symptome auf die Reizwirkung des Vanadiumstaubes auf die Schleimhäute des Atemtraktes zurück. Weitere Angaben über Lungenschädigungen durch Vanadium (in Erdölflasche) stammen von Balestrau. Molfino (1942).

Wyers (1946) berichtete über 10 Fälle unter 90 Beschäftigten eines Werkes, in welchem Vanadiumpentoxyd verwendet wurde. Die Patienten klagten über Reizhusten und Luftmangelzustände, einige hatten Hämoptoe, 3 bekamen eine lobäre Pneumonie, 1 von denen verlief letal. Im Röntgenbild fand er netzartige Veränderungen an den Unterfeldern, die er auf die Wirkung des inerten Staubes von Vanadiumpentoxyd zurückführte. Manche Patienten zeigten allergische Hautveränderungen.

Sjöberg beobachtete 1947/50 36 Arbeiter eines Vanadiumbetriebes. Er konnte vermehrte Konjunktivitiden, Nasenkatarrhe und Trockenheit des Rachens feststellen, weiter Reizhusten, Kurzatmigkeit und Pneumonitis - nach Einatmung größerer Staubmengen. Zwei Arbeiter erkrankten an einer Bronchopneumonie.

Williams (1952) beschrieb 8 Vergiftungen bei Kesselreinigern. In venezuelanischer Rohölflasche ist Vanadiumpentoxyd enthalten. Die Patienten hatten die ersten Symptome $1/2$ - 1 Stunde nach Arbeitsbeginn, manche erst nach 8 Stunden: Nasenlaufen, Niesen, Tränen, Trockenheit in der Kehle und Brust. In 8 - 24 Stunden: Reizhusten, Dyspnoe, Mattigkeit. Objektiv sah er müdes Aussehen, Blässe, Abgestumpftheit, Gleichgültigkeit gegen Umgebung und einen charakteristischen grünschwarzen bis grüngelben Zungenbelag. Bei zwei Patienten

bemerkte er Bronchospasmus mit Bronchitis, bei zwei weiteren Tremor der Hände.

Symanski (1953) bespricht ferner die Verwendung Vanadiums als Legierungsmetall in der heutigen Industrie. Er bringt mehrere klinische Beispiele, die Reizerscheinungen stimmen mit den vorhergebrachten Symptomen überein. Als Dauerschaden führt er die Entstehung des Emphysems auf. Er vermerkt mit Genugtuung, daß eine Entwicklung und Änderung des technischen Verfahrens zur Einschränkung der Gesundheitsstörungen in diesem Industriezweig geführt hat.

Dalharn, Forssmann u. Sjöberg (1953) berichteten über die Toxizität des Vanadiums u. deren Behandlungsmöglichkeiten mit BAL. Im Tierversuch stellten sie fest, daß BAL intraperitoneal keinen Schutz gegen eine toxische Wirkung subcutan verabreichten Ammoniummetavanadats gibt. Intravenös bedingt Vanadium eine Blutdrucksenkung - BAL hebt diese Wirkung auf, erhöht sogar die Blutdruckwerte bei Katzen und Kaninchen.

Niob

Chemisches Zeichen Nb
Ordnungszahl 41
Atomgewicht 92,91
Spezifisches Gewicht 7,06
Schmelzpunkt 1950° C.

Niob ist ein silbriges metallisches Element, bei Rotglut hämmerbar, härter als Eisen, absorbiert gern viele Gase (cave! Niobnitrit). Es ist chemisch beständig, löslich in warmer konzentrierter Schwefelsäure. In der Natur kommt Niob in Tantalit, Niobit, Dysanalyt und Koppit vor. Es wird durch Konzentrationsverfahren als Ferroniob oder Niobpentoxyd erarbeitet. Es ist ein sehr seltenes und teures Metall, daher ist seine Verwendung begrenzt.

Es ist bisher noch über keine gewerbliche Schädigung durch Niob berichtet worden. Da es nahe dem Vanadium steht, kann es ebenso toxische Eigenschaften haben (Sax, 1951). Es sind auch keine tierexperimentelle Angaben über seine Toxizität

bekannt. Da es nur in geringen Mengen als Zusatz zu Hartmetalllegierungen verwendet wird, ist es schwer, seine spezifische Wirkungsart festzustellen.

Tantal

Chemisches Zeichen Ta
Ordnungszahl 73
Atomgewicht 180,88
Spezifisches Gewicht 16,6
Schmelzpunkt 2996° C.

Tantal ist ein stählern aussehendes metallisches Element. Es wird in SW-Afrika, Kanada und Grönland gefunden, meistens zusammen mit Niob als tantalsaures Eisen oder Mangan. Metallisches Tantal ist gegen chemische Einflüsse sehr beständig, es läßt sich zu feinen Drähten ausziehen (Glühlampenfäden). Es wird auch zu Röntgenröhrenkathoden, in Legierungen zu chirurgischen Instrumenten, warmfesten Werkstoffen, Spindüsen usw. verwendet.

Man hat über Hautaffektionen (gewerbliche Ekzeme) berichtet, aber eine gewerbliche Allgemeinerkrankung durch Tantal ist noch nicht beschrieben worden. Metallisches Tantal intraperitoneal und in Knochen beim Hunde eingebracht, erzeugte keine physiologische Störungen (S a x, 1951).

Chrom

Chem. Zeichen Cr
Ordnungszahl 24
Atomgewicht 52,01
Spezifisches Gewicht 6,92
Schmelzpunkt 1545° C.

Chrom ist ein bläulich-silbriges sehr hartes Metall. Reines, aus wässriger Lösung gefälltes Chromoxyd gibt mit Kohle im elektrischen Ofen oder Kohlenstofffrei in dem Thermitverfahren einen geschmolzenen Regulus mit 99% Chrom. Das wichtigste Chromerz ist Chromeisenstein (Chromit), ein metallisch schimmerndes Mineral.

Chrom wird zur Stahlveredelung verwendet, zur Erzeugung von Chromnickelstählen, auch zur Oberflächenhärtung und

Rostschutz für Eisen und andere Metalle (Verchromung durch Elektrolyse). Chromnickelstahl ist eine gegen chemische Einflüsse beständige Legierung, bekannt als Krupp'sche VA-Legierungen: V₂A — 17 - 20% Cr, 5 - 9% Ni; V₄A — mit Molybdänzusatz und V₆A — mit Kupferzusatz. Bekannt sind auch Chromvanadiumstahl (FeCrV) für Drehstähle, und Chromwolframstahl (FeCrW) für Schnelldrehstähle und chemische Hochdruckgeräte.

Chromate sind Salze der Chromsäure (wassergelöstes Chromtrioxyd: Cr₂O₃·H₂O). Sie finden Verwendung in der Farbenindustrie. In Chromatwerken kennt man Geschwürbildungen, Perforationen und Ekzeme als „Chromerkrankungen“. Die Geschwürbildung in der Nasenscheidewand und die ihr folgende Perforation war in den Betrieben zur Herstellung von Alkalichromate noch in den 20er Jahren so häufig, daß ein jeder Arbeiter dieser Branche damit in wenigen Monaten zu rechnen hatte. Dämpfe aus galvanischen Chrombädern reizen die Konjunktiven und die Schleimhäute der Atmungsorgane.

Ross-Schmith (1931) berichtet über allergische Symptome (Hauterscheinungen, Athma, Fieber) nach Berührung mit Chromaten.

Alwens, Bauke u. Jonas (1936) berichten über 15 an einem primären Bronchialkrebs erkrankte Arbeiter, die in dem Griesheimer Werk reichlich Chromeisenstein- sowie Dichromatstäube während der Arbeit einatmeten.

Koelsch (1937) vermerkt, daß die Chromsäure, Natrium- und Kalium-(mono-, bi-) chromate und Chromalaun eine gewerbehygienische Bedeutung haben. Der inhalierte feine Staub führt zu akuten und chronischen Bronchialkatarrhen, gelegentlich auch zu einer Bronchopneumonie.

Meyers (1950) berichtet über 2 Fälle mit Fieber und Lungenödem und noch nach mehreren Monaten bestehenden Brustschmerzen.

Mancuso und Mitarbeiter (1951) fanden Chromstaub durch Monate und Jahre in der Lunge gelagert. Urone u. Mancuso (1951) stellten 8 Jahre nach Aufhören der Exposition noch Chrom im Blut und Urin fest. Sie fanden in manchen Fällen leichte bleibende Blutveränderungen.

In der Weltliteratur ist das chromatbedingte Lungenkarzinom wohlbekannt. Meistens werden Dichromate als die verursachenden Agentien aufgeführt.

Mager (1953) bemerkt, daß die asthmatischen Beschwerden in Chrombetrieben zweimal häufiger als unter der übrigen Bevölkerung vorkommen.

In der Hartmetallindustrie werden hauptsächlich Chromsäure

und Chromate verwendet. Der Prozentsatz des Chromes im Hartmetall ist aber minimal, so daß seine spezifische Wirkung hier bisher nicht aufgefallen ist.

Die letzte 5. Verordnung über Berufskrankheiten vom 26. 7. 52 erkennt die Entschädigungspflicht für alle Chromschädigungen an: unter Ziffer 8 sind die Erkrankungen durch Chrom oder seine Verbindungen aufgeführt. In der amtlichen Begründung zu dieser Verordnung gilt es als erwiesen, daß das metallische Chrom, oder andere Verbindungen des Chroms als Alkalichromate, gesundheitliche Schädigungen verursachen können.

Molybdän.

Chemisches Zeichen Mo
Ordnungszahl 42
Atomgewicht 95, 95
Spezifisches Gewicht 10,2
Schmelzpunkt 2620°C.

Molybdän wird aus Molybdänglanz (MoS_2) nach Anreichern, durch Schwimmaufbereitung und Rösten im elektrischen Ofen unter Kohlezusatz reduzierend verhüttet. Das zweithäufigste Erz ist Wulfenit (PbMoO_4).

Molybdän findet Verwendung in Radio- und Glühlampentechnik, in der letzten Zeit als ein wichtiger Legierungsbestandteil für Edelstähle (Ferromolybdän). Für Molybdägehalte unter 0,8% werden Oxyde und Trioxyde verwendet, für höhere Gehalte das metallische Molybdän. So wird für Dauermagnetstahl bis 2,5% Mo genommen, für Schnelldrehstahl bis 15% Mo und 4% Cr, und für säurefeste Legierungen wird 20—60% Mo genommen. Molybdänstahl ist ein korrosionsbeständiger, warm- und dauerfester Baustahl, als schweißbarer Schmiedestahl für Trommeln und Hochdruckkesseln, legiert als Chrommolybdänstahl auch in Rüstungsindustrie und als Werkzeugstahl verwendet. Man behauptet, Molybdän verstärke die Eigenart von Nickel, Chrom und Vanadium und erhöhe die Korrosionsbeständigkeit, ebenso Warmfestigkeit. Titanit enthält z. B. 51,8% TiC und 48,2% Mo_2C . Die Thermoelemente zur Messung von Temperaturen über 2000°C enthalten 75% Wolfram und 25%

Mo, Molybdänoxyd wird als Katalysator in Ammoniak-Synthese gebraucht, Kobaltmolybdat zum Desulfurieren des Benzins, zum Emmaillieren, für Farben, Lacke usw.

Vergleichende Tierexperimente (intraperitoneale Injektionen) von Natriumkomplexen mit 6-valenten Cr, Mo und W zeigten, daß Natriummolybdat am wenigsten toxisch war, am giftigsten zeichnete sich in dieser Versuchsreihe das Wolfram aus. Das Personal, das dem Molybdänstäube, auch den Oxyden und anderen löslichen Komplexverbindungen ausgesetzt ist, sollte vor Inhalation geschützt werden (Fairhall und Dunn, 1945). Gesundheitsschädigend sind Stäube von Molybdänite, Kalziummolybdat und Molybdäntrioxyd. Molybdän wird im Körper nicht lange zurückbehalten, sondern schnell wieder ausgeschieden (Sax, 1951).

W o l f r a m

Chemisches Zeichen W

Ordnungszahl 74

Atomgewicht 183, 92

Spezifisches Gewicht 19,3

Schmelzpunkt 3380°C.

Wolfram liegt in der Natur als Wolframit und Scheelit vor. Die meisten Wolframvorkommen liegen gewöhnlich in sehr hohen Gebirgen und sind schwer erreichbar. Wolfram wird aus feingemahlenen Wolframerzen durch alkalischen Aufschluß unter ausfällen des reinen Metalloxydes gewonnen. Das Trioxyd wird mit Wasserstoff reduziert. Das metallische Wolfram ist nicht magnetisch und sehr beständig gegen chemische Einflüsse. Die Legierungen mit Fe, Co, Ni, Ti und Mo dienen als hochwertige Werkzeug- und Schnelldrehstähle. In der elektrischen Industrie sind Leuchtdrähte und die Glühantikathoden aus Wolfram, da es einen hohen elektrischen Widerstand hat. Als Bestandteil von Legierungen für elektrische Kontakte gibt Wolfram einen guten Trenneffekt, da es die Neigung hat, an der Oberfläche sich mit einem Oxydfilm zu bedecken. Wolframkarbid erreicht die Diamanthärte und ist der wichtigste Bestandteil des gesinterten Widiametalles (1926) von Osram Glühlampen AG. Es wird auch in Form kleiner Plättchen als

Schneide den Maschinenwerkzeugen fest aufgeschweißt und behält seine Härte bis zur Rotglut bei. Widiamentall wird in Metallbearbeitung an Schnelldrehbänken, Fräs- und Hobelmaschinen verwendet.

Wolframverbindungen sind toxischer als die des Molybdäns (Fairhall, 1946).

Koelsch (1946) vermerkt, daß die Glühfäden fast durchwegs aus Wolfram oder Molybdän (auf dem pulvermetallurgischen Wege) hergestellt werden und weist auf die Lungenverstäubungen durch die verunreinigte Raumluft in jenen Werken hin.

Sax (1951) vermerkt, daß eine erhöhte Staubgefährdung hauptsächlich bei der Arbeit mit den Erzen besteht.

Miller und Mitarbeiter (1953) erreichten im Tierversuch mit reinem Wolframkarbidstaub weder einen nekrotischen noch fibrotischen Gewebseffekt an der Rattenlunge. Sie berichten über 3 Krankheitsfälle aus einem Hartmetallwerk, wo Wolframkarbid, aber auch Tantal-, Titan-, Siliziumkarbid, Kobalt, Aluminiumoxyd und Diamantstaub verwendet wurden. Bei den Patienten waren pneumokoniotische Veränderungen an der Lunge festzustellen. Die Autoren meinten jedoch, daß hier nur Kobalt schuld sei.

K o b a l t

Chemisches Zeichen Co

Ordnungszahl 27

Atomgewicht 58,94

Spezifisches Gewicht 7,7

Schmelzpunkt 1480°C.

In der Natur liegt es hauptsächlich in Form von Kobalt-Eisen-Kupfer-Arsen-Schwefel-Mineralien, oft in Verbindung mit Nickel vor. Das metallische Kobalt ist an der Luft und gegen chemische Einflüsse sehr beständig. Die wichtigsten Kobaltmineralien sind Kobaltglanz (CoAsS) und Kobaltkies (CoS₄). Das Metall wird zur Herstellung von Magnet- und Schnelldrehstahl verwendet, seine Verbindungen dagegen sehr viel im Glas- und Malergewerbe.

Die wichtigsten Kobaltfarben sind: die Schmalte (Co-Glas) - Kalium-Kobalt-Silikat, Kobalt Ultramarin (Thenard's blau) - Kobaltoxyd mit Aluminiumoxyd, Kobaltgelb - Kalium-Kobalt-Nitrit, Kobaltgrün - zusammengesetztes gemahlendes Kobalt- und Zinkoxyd. Das fettsäure Kobalt beschleunigt das Trocknen im Malergewerbe.

Kobaltlegierungen mit Cr, Si und W sind säurefest und außerordentlich hart, daher sind sie das beste Material für Metallbearbeitungswerkzeuge. Schnelldrehstähle (in Gluthitze hart) enthalten ca. 4% Co neben Spuren von Mn, Ti und W. Weitere Verwendung findet Kobalt in der Atomtechnik, in der Herstellung von Düsenmotoren, Raketen und ferngesteuerten Geschossen.

Kobalt 60 betrachtet man neuerdings als Prototyp der künstlich radioaktiv gemachten Elemente. Es ist beständig und sendet eine Strahlung aus (entspricht 1 Million Volt-Spannung Röntgenstrahlung). So wird es statt Radium für Tiefenwirkung in der Bestrahlungstechnik verwendet.

Im 16. Jahrhundert beschrieben Agricola und Paracelsus Lungenaffekte im sächsischen Erzgebirge. Man nannte die Krankheit Schneeberger Krankheit.

Härtling u. Hesse (1879) fanden, daß es sich um Lungenkarzinome handelte und zeigten, daß es wahrscheinlich zu 75% in diesem Gebiete nach einer 20jährigen Exposition der Einwirkungen in den Bergwerken zustande kam.

Hüper machte eine Zusammenfassung 1869-1939 und konnte über 400 Todesfälle an Lungenkarzinom unter den Schneeberger Bergleuten feststellen. Weitere Schriften darüber stammen von Arnstein, Schmorl und Peller.

In Schneeberg sind die hauptsächlichsten Erze Sulfide oder Arsenide von Kobalt und Nickel: Speiskobalt (CoAs_2), Weißnickelkies (Ni_2As_2) und Rotnickelkies (NiAs); in Joachimsthal Radium und Pitchblende. Die Vermutung liegt nahe, daß die Krankheit durch Arsenoxydstaub in den Werken verursacht wird (Rostowski u. Saupé, Hill u. Faning). In England z. B. ist die Mortalität der Männer an Lungenkarzinom in den letzten 10 Jahren sechsfach gestiegen. Man will Arsen dafür verantwortlich machen. McConnell und andere (1952) zeigten, daß Zigarettenrauch 2,5-3,5 mg Arsenoxyd pro m^3 enthält.

Koelsch (1937) schreibt, daß eine längere Einatmung des Staubes von Kobalt Aufstoßen, Erbrechen, Magenschmerzen und Blut und Eiweiß im Harn verursacht.

Fairhall, Keenan und Brinton (1949) bringen technische Untersuchungen aus 3 verschiedenen Hartmetallwerken:

	Maschinenbedienung		Gesamtatmosphäre des Werkes	
	Staubgehalt	Co-Gehalt	Staubgehalt	Co-Gehalt
	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
Metall-				
pulverher-				
stellung				
Fabrik A	14,0	1,67	3,37	0,12
B	13,6	1,05	2,9	0,22
C	10,6	1,64	2,0	0,16
Formgebung				
Fabrik A	5,0	0,23	2,2	0,07
B	1,8	0,08	1,0	0,03
C	1,0	0,05	0,5	0,01

Der Mittelwert für die Staubkonzentration in allen Werken und bei sämtlichen Arbeitsprozessen wird mit etwa 100 Teilchen pro cm³ angegeben.

Frederick (1950) besuchte 2 Detroitter Werke und berichtete über 15—16 Lungenaffektionen, darunter 1 Fall mit einem letalen Ausgang, der mit der Pneumokoniose zusammenhing. Dazu der mikroskopische Sektionsbefund: ausgesprochene Lungenfibrose mit zahlreichen Riesenzellen. Chemisch konnte keine Erhöhung der Gehalte an den verwendeten Metallen festgestellt werden. Ebenso konnte keine Beziehung zwischen dem Grad der Exposition und nachgewiesener Pneumokoniose aufgedeckt werden. Im Tierexperiment mit den hier in Frage kommenden Metallen oder deren Verbindungen sah man, daß nur Kobalt eine ähnliche Fibrose verursachte.

Kobalt, sowie Nickel verursachen öfters allergische Symptome. In jenen Fällen sieht man eine hyperämische Ekzematose mit vesikulären Effloreszenzen, bei Kobalt weniger als bei Nickel. Daneben können auch ernste Lungenläsionen erscheinen (Lundgren und Ohmann). Bei gegebenen Symptomen, insbesondere von seiten der Lungen, ist die Entfernung des Patienten aus diesem Milieu und weitere medizinische Beobachtung angezeigt.

In einem englischen Hartmetallwerk, wo auch Kobalt verar-

beitet wurde, wurden mehrere Arbeiter kurzatmig. Darauf untersuchte Harding (1950) die toxische Wirkung des Kobalts im Tierversuch. Durch Inhalation des Staubes erzeugte er schwere Kapillarschäden bei Ratten. Es kam zu Lungenödem und hämorrhagischen Infarzierungen. Harding fand daß Co im Plasma 500 mal löslicher ist, als in der physiologischen Kochsalzlösung.

Auch Miller und Mitarbeiter (1953, s. Wolfram) sind der Meinung, daß Kobalt pneumokoniotische Veränderungen verursachen kann.

Nickel

Chemisches Zeichen Ni

Ordnungszahl 28

Atomgewicht 58,69

Spezifisches Gewicht 8,9

Schmelzpunkt 1452°C.

Nickel ist ein schwach magnetisches, gegen chemische Einflüsse sehr beständiges Metall; deswegen im Labor als Tiegel, Schale, Spatel, als galvanischer Schutzüberzug über Eisen und Messing verwendet. Nickel wird aus Pentlandit (Kanada) durch Rösten im Hochofenprozeß, aus Nickeleisen (New Zealand), oder aus Millerit (Böhmen, USA) gewonnen. Seine Bedeutung hat Nickel als Münzmetall und in der Stahlveredelung. Nickelstahl ist eine sehr harte Eisenlegierung, die zu Panzerplatten und Werkzeugen verwendet wird. Das Nickelin ist eine Nickel-Kupferlegierung mit einem hohen elektrischen Widerstand und niedrigen Ausdehnungskoeffizienten — verwendet für Widerstandsdrähte.

Die hochtoxischen Karbonyle (Verbindungen zwischen Kohlenmonoxyd und Metallen) wurden um die Jahrhundertwende in England praktisch in einer Raffinerie der Mond-Nickelcompagnie entdeckt. 1902 berichtete die Gewerbeaufsicht über 37 Vergiftungen durch $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bei zeitweiser Handarbeit in dem Betrieb. Zwei von denen verliefen tödlich. 1922 berichtet man von 6 Erkrankungen mit 1 Todesfall, 1923 - 1930 wurden 36 Erkrankungen (2 letal) gezählt, die alle in derselben Abteilung bei Betriebsstörungen und Reparaturen vorkamen. Später sah man jährlich einige leichte Vergiftungen, dann 1942 - 37, 1943 - 30, 1944 - 37 Vergiftungen, 1949 - 1 Todesfall. Nach Armit (1907) (Lister Institut) kamen die Erkrankungen durch Inhalation und Deponierung von feinst verteiltem Nickel über die Fläche des Atemtraktes zustande. An der Oberfläche wird Nickel in der Gewebeflüssigkeit gelöst, vom Blute aufgenommen und führt so zu einer fettigen Degeneration der Gefäßwände.

Nach A m o r (1929) hatten die Patienten Kopfschmerzen, retrosternale Schmerzen, Pochen an der unteren Halspartie und konnten nicht tief Atem holen. Das trockene Husten war von einer leichten Zyanose begleitet, es bestand keine ausgesprochene Dyspnoe, nur in einem Falle Kurzatmigkeit in der Rekonvaleszenz.

L e g g e (1934) sah keine Reizerscheinungen von seiten der Lunge, keine Expektorationen, nur Vergiftungssymptome: beschleunigte Atmung (40/min), Puls (120/min), erhöhte Temperatur (38,6°), Zyanose, Hypostasezeichen hinten an der Basis der Lunge. Die meisten Patienten erholten sich in ca. 2 Wochen.

K ö t z i n g (1933) u. K r a f t (1938) berichten ebenso über Inhalation des Nickelkarbonyls, aber bringen das abweichende klinische Bild mit Änderungen in dem Produktionsverlauf in Verbindung. Im Vordergrund stehen doch die Symptome von seiten des Atemtraktes (Pneumonie). Bei Obduktion fand B a y e r (1939) Hepatisation der Lungen, die Alveolen mit Fibrin gefüllt. Weitere Beschreibungen stammen von S u n d e r m a n n u. K i n c a i d (1954) aus Texas. Sie fanden, daß das Nickel mit Harn ausgeschieden wird. Schon in den ersten 24 Stunden stieg Nickelgehalt im Harn merkbar und sank nur langsam. Therapeutisch verwendeten sie BAL mit gutem Erfolg.

Aus den Mond'schen Nickelraffinerien stammen auch die Berichte des gehäuften Krebses am Atemtrakte. A m o r (1938) berichtete über 10 Fälle Lungenkarzinome und zahlreiche Ca-Fälle an der Nase und Nasopharynx unter Arbeitern in einem Nickelwerk. 1923—1953 berichtet die englische Gewerbeaufsicht 52 Fälle von Nasenkrebs (49 letal), 93 von Lungenkrebs (90 letal). Die durchschnittliche Arbeitszeit der an dem Nasenkrebs Erkrankten betrug 23 Jahre, die der an Lungenkrebs — 25 Jahre. Es ist bis heute noch nicht ermittelt worden, welche Substanz, oder welche Vorgänge die Entstehung des Nasen- oder Lungenkrebses verursachen. In Clydach fand man kein radioaktives Material, die verwendete Schwefelsäure enthielt die fast überall vorhandenen kleinen Mengen Arsen, die Erze waren arsenfrei. Versuche mit Nickel an Mäusen ergaben kein positives Resultat. Es ist möglich, daß die karzinogenen Stoffe durch die ausgeprägte katalytische Wirkung des Nickels auf verschiedene Kohlenwasserstoffe (aus der Destillation des Anthrazits) gebildet werden. Diese Forschung aber setzt eine genaue Kenntnis des Fabrikbetriebes und aller dabei beabsichtigt und unbeabsichtigt entstehenden Stoffe voraus (Teleky).

In der Hartmetallindustrie wird Nickel in kleinen Mengen den Legierungen beigemischt. Es ist noch nicht nachgeforscht, inwieweit seine vorhergebrauchten toxischen Eigenschaften in dem Hartmetallstaube zur Geltung kommen.

Legierungen.

Die pulvermetallurgisch hergestellten Hartmetalle enthalten meist mehrere von den erwähnten Elementen. Ohne auf diese näher eingegangen zu sein, bespricht man in der Literatur ebenso Lungenläsionen, die durch die Staubarbeit in jenen Werken hervorgerufen wurden.

Jobs u. Ballhausen (1940) fanden bei 27 Kontrolluntersuchten in einem Hartmetallwerk 8 „Staublungen im Beginn“. Es war im Röntgenbild eine netzförmige Zeichnung, in manchen Fällen mit kleinfleckigen Herden an beiden Lungenfeldern, besonders an Mittel- und Unterlappen feststellbar. Vier Patienten waren schon früher verschieden lange dem schädlichen Staub ausgesetzt gewesen. Die Autoren meinten, daß eine Parallelbeziehung zwischen Partikelgröße, Dauer und Intensität der Exposition einerseits und der Bronchitiden bzw. Röntgenverschattung andererseits bestünde.

Koelsch (1946) wies auf die Staubarbeit in der Pulvermetallurgie hin. Er vermerkte, daß bei diesen Arbeitsgängen ein sehr feiner Metallstaub entsteht, der in der Raumluft schwebt und eingeatmet wird. Er hat bei den Arbeitern Staubkatarrhe der oberen Luftwege und im Röntgenbild Lungenverstäubungen festgestellt.

1947 berichteten Fairhall u. Mitarbeiter über Untersuchungen in einem Hartmetallwerk. Dabei wurden bei 36 (von 1537 Untersuchten) „granular conglomerate markings“ röntgenologisch an der Lunge festgestellt. In demselben Jahr sprach Forssmann von 11 Lungenaffekten unter 1800 Beschäftigten in einem amerikanischen Hartmetallwerk. Die hauptsächliche Beschwerde war die Kurzatmigkeit. Fredrick (1950) berichtete aus Detroit über 15-16 Lungenaffektionen und über den Sektionsbefund einer Pneumokoniose in der Hartmetallindustrie. Es handelte sich mikroskopisch um eine Lungenfibrose mit Riesenzellen. Die chemische Untersuchung der Lunge ergab aber keinen erhöhten Metallgehalt.

Auf die Schwierigkeit in der Differentialdiagnose wies Sjöberg (1950) hin. Es ist schwer zu unterscheiden, ob es sich um eine Metallstaubpneumonitis oder benigne Lymphogranuloma-

tose oder Morbus Besnier-Schaumann-Boeck handelt. Alle weisen eine weitgehende Karnifikation auf. Er berichtet über Metallstaubpneumonitisfälle durch Mangan, Vanadium, Nickel, Osmium, Kobalt, Tantal, Chrom und Karbide des Wolframs und Titans.

1951 berichtete Wiele über 2 Fälle von Pneumokoniose durch Exposition dem Harmetallstaub in den Kruppwerken. Es handelte sich in einem Falle um einen 48 jährigen Patienten, der 10 Jahre als Pulvermischer tätig gewesen war. Er leidete an Kurzatmigkeit, Röntgenologisch konnte eine Lungenfibrose festgestellt werden. In dem anderen Falle handelte es sich um einen Todesfall an Lungenödem. Der Patient war 30 Jahre als Pulvermischer dem Hartmetallstaub exponiert gewesen. Die Sektion ergab eine Bronchitis, sowie Emphysem und Bronchiektasien.

In England verstarben im Jahre 1953 1 033 Menschen an einer beruflichen Lungenfibrose (Perry). Auch er unterstreicht die Tatsache, daß die beruflichen Lungenaffektionen jede andere Lungenkrankheit vortäuschen können. Nach dem Einführen vieler neuer Metalle in die Industrie, sind auch neue Gefahren für den Arbeitenden in jenen Werken entstanden, wie Lungenfibrose. Er vermerkt, daß die Erkrankung nur selten letal verläuft.

In der schwedischen Hartmetallindustrie werden verschiedene Metalle zu Legierungen verwendet, -je nach dem Anwendungszweck. Den Hauptanteil hat Wolfram, dabei sind Kobalt u. Titan als Zusätze beigemischt. Lundgren u. Öhmann (1954) berichten über die Verhältnisse und Erkrankungen in 5 Betrieben, wo ca. 195 Arbeiter dem Staube täglich exponiert waren. Von diesen zeigten 68 Beschwerden des Atemtraktes (Schnupfen, Trockenheit und Brennen im Halse, Reizhusten, gelegentlich Auswurf, Kurzatmigkeit), die im Zusammenhang mit der Arbeit entstanden. In 10 Fällen fand man fibrotische Lungenveränderungen im Röntgenbilde. Bei den gebrachten 5 Fällen mit einem letalen Ausgang fand man bei der Obduktion chronische karnifizierende Pneumonie mit einer ausgesprochenen pulmonalen Insuffizienz. Die Lungenfibrose hatte keinen spezifischen Charakter. Sämtliche Erkrankungen kamen

bei Arbeiten in Pulver- und Formgebungsabteilungen vor. Das erste Auftreten der Symptome schien keinerlei Zusammenhang mit der Länge der Anstellungszeit zu haben. Die Erscheinungen waren nicht rückbildungsfähig, wohl auch nicht progressiv, wenn man den Betroffenen rechtzeitig aus dem Staubmilieu herausnahm. Auffällig war der rapide Ausgang der fortgeschrittenen Fälle in einer chemischen interstitiellen Bronchopneumonie. Spektrographisch fanden sie in Lungen stärkeren Wolfram- und Titangehalt, Kobalt war nicht vermehrt. In den übrigen Organen war keine Vermehrung entsprechender Metalle festzustellen:

	Gewichts ‰				
	Wolfram	Titan	Kobalt	Nickel	Molybdän
Lunge	2,7 $\pm$ 0,3	0,7	0,01	0,001	0,001
Lymphknoten	2,0 $\pm$ 0,3	0,5	0,01	0,001	0,001

IV. Prophylaxe.

Die prophylaktischen Maßnahmen in den Hartmetallbetrieben sind von größter Bedeutung. Die staubgefährdeten Posten sind allgemein bekannt, so schließen schon die Einstellungsuntersuchungen ungeeigneter Bewerber aus; durch laufende Kontrolluntersuchungen des Personals wird es möglich, konstitutionell besonders belastete Arbeiter mit frühzeitigen Röntgenveränderungen aus der Staubarbeit auszuschließen, indem man sie auf andere Arbeitsplätze weist.

Als Abwehrmaßnahmen gegen die Entstehung von Staublungen gibt es heute Methoden zur Staubbekämpfung und Kontrolle, um den Arbeiter vor einer gefährdenden Exposition zu schützen. Mit Erfolg sind eine Reihe von Verfahren in diesen Industriezweigen eingeführt worden, die die Staubentstehung verhüten oder herabsetzen. Neben Staubbekämpfung ist der persönliche Atemschutz mit Masken nur als Notbehelf oder als eine zusätzliche Hilfe zu betrachten.

Der Industriegygieniker wertet die Einflüsse der den Arbeiter umgebenden Luft allgemein nach den Ergebnissen der durch Luftanalyse bestimmten Mengen der Verunreinigungen aus. Für eine große Zahl der Stoffe, die in der Atmosphäre industrieller Unternehmen vorkommen können, sind durch Erfahrung und Forschung höchstzulässige Konzentrationen bzw. Schwellenwerte gefunden worden. Wo der Gehalt der Atemluft an einer Verunreinigung immer konstant ist, dürften die Luftanalysen auch gute Ergebnisse bezüglich der Aufnahme von Verunreinigungen durch den Organismus abgeben. Finden dagegen tägliche oder saisonmäßige Veränderungen der Konzentration des Staubes in der Atemluft, sowie in der Dauer der Exposition statt, so ist es öfters unmöglich, brauchbare Werte zu erhalten.

Die in der Hartmetallindustrie betriebene Entstäubung zielt auf die Beseitigung des Staubes am Entstehungsort aus. Man kennt verschiedene Arten von Industriestaubsauger. Durch kostspielige Entwicklungen und Messungen ist es schrittweise gelungen, den mittleren Entstäubungsgrad guter mechanischer oder elektrischer Luftreinigungsanlagen auf etwa 90% zu stei-

gern. Durch Verbesserungsvorschläge an Ort und Stelle konnte man die hygienischen Verhältnisse heben und das Maß der Staubexposition herabsetzen. Wenn notwendig, kann die Fachindustrie im Dauerbetrieb einen Entstaubungsgrad von 97 - 98% gewährleisten. Unter günstigen Bedingungen, besonders bei einheitlichen Stäuben, läßt sich fast staubfreie Abluft erreichen. Filter aus neuen Kunstfasern und hochwarmfesten Stoffen versprechen Verbesserungen in entsprechenden Fällen. Dabei ist nicht zu vergessen, täglich zu kontrollieren, ob die Staubsaugvorrichtung auch wirksam ist.

Oft finden wir in Werkshallen oder an Maschinen örtlich begrenzte Staubquellen, für deren Erfassung der Einbau von Gesamtentstaubungsanlagen unwirtschaftlich wäre, z. B. in einem Saal mit einzelnen Maschinen zum Schleifen, Bohren, Feilen. Zahlreiche Einzelstaubsauger wirken dann bedeutend besser, als eine Gesamtanlage. Man spart dadurch Rohrleitungen, man hat mehr Raum und Licht. Entscheidend in dem Entstaubungsvorgang ist das im Betrieb stabilisierte Feld der Absaugungsströmung, welches das Feld des immer neu erzeugten Staubgases überlagert und entsprechend, im Sinne einer Absaugung, umformt.

Auch die Ventilation der Räume kann neuerdings der Entstaubung dienen. So z. B. bei der „Überdruckbelüftung“ steigert man den natürlichen Luftdruck im Raume über den der Atmosphäre hinaus, so daß beim Öffnen von Türen und Fenstern die Raumluft nach außen abströmt. Dabei aber begrenzen die baulichen Verhältnisse den erreichbaren Überdruck, dessen Schwankungen in geringen Grenzen bleiben sollen. Schon ein Überdruck von wenigen mm Wassersäule hat eine große Wirkung. Neben einer mechanisierten Entstäubung hat die laufende Reinigung der Arbeitsräume, sowie feuchtes Aufwischen mehrmals wöchentlich, ihre ursprüngliche Bedeutung und ihren Wert beibehalten.

Die Herstellung von Staubfiltern für Atemschutzgeräte hat in der letzten Zeit steigende arbeitsmedizinische Bedeutung gewonnen. Um ihren Zweck zu erfüllen, müssen derartige Staubfilter eine hohe Schutzleistung bei möglichst geringem Atem-

widerstand aufweisen und außerdem klein, leicht und gegen mechanische Beanspruchung widerstandsfähig sein. Die erforderliche Leistungsfähigkeit eines Staubfilters für Atemschutzzwecke wird dadurch erreicht, daß ein Fasermaterial (wie Edzellulose) entweder in einer dicken Schicht oder mit einer großen Oberfläche verwendet wird. Um das Schweiß- und Kondenswasser abzuführen, besitzen die meisten Staubmasken einen Wasserablaß. Zur Ausatmung dienen meistens Ventile, damit der Filterwiderstand ausgeschaltet wird. Für feine Stäube werden sogenannte Kolloidfilter verwendet. Dazu nimmt man meistens Zellulose, die je nach Anforderungen verschiedene Zusätze (wie Asbest, Harz, organische Kristalle, Seifen usw.) zur selektiven Leistungssteigerung erhält. Interessant ist, daß die reine Watte sich nur in den ersten Minuten zur Filterung von Feinstaub eignet, dann aber völlig unbrauchbar ist.

Eine spezifische Behandlung der Staublungenerkrankung, bedingt durch Hartmetallstaub, gibt es nicht. Im Beginn der krankhaften Störungen ist die Entfernung des Betroffenen aus dem Staubbetrieb angezeigt. Dabei begünstigt reichliche Bewegung im Freien die Selbstreinigung der Lunge. Schon mit der Entfernung des Erkrankten aus dem Staubmilieu erreicht man öfters Stillstand des Leidens. Die durch Staubeinwirkung hervorgerufene Zerstörung des atmungsfähigen Gewebes ist unbeeinflußbar. Die Begleiterscheinungen, wie Bronchitis, Bronchiektasien, Atelektase, Emphysem und Lungenstase begegnet man mit der üblichen palliativen internistischen Behandlung.

Zusammenfassung.

Die Hartmetallstäube in der modernen Metallindustrie sind Mischstäube, darum kann man in einem Krankheitsfalle nicht von einzelnen Metallen oder deren Verbindungen als Erzeuger eines spezifischen Staublungenbildes sprechen. Vielmehr wirken die Legierungsstäube gewissermaßen zusammen - je nach den Komponenten und ihrer prozentualen Anteilen. Im allgemeinen führen solche inerte Mischstäube zu unspezifischen Lungenverstäubungen, die röntgenologisch an dem Auftreten von sogen. „Sumps“ oder Staubsackbildungen zu erkennen sind. Die Anfangssymptome einer derartigen Pneumokoniose sind Reizhusten, Bronchitis, vermehrte Expektoration, Kurzatmigkeit. Man konnte beobachten, daß Titan-, Vanadium-, Molybdän- und Wolframstäube nach einer anfänglichen Pneumonitis in eine chronische chemische interstitielle Bronchopneumonie übergehen können. Die Verbindungen dieser Metalle sind meist hochtoxisch, manche Patienten reagieren auf diese Metallverbindungen mit Allergie (Urticaria, Asthma bronchiale) auch toxische Magen- Darmstörungen und gelegentliche fieberhafte Zustände mit Somnolenz kommen vor. Bei Chrom, Kobalt und Nickel besteht ebenfalls die Gefahr der allergischen Reaktion; sie können auch karzinogen wirken. Über die in geringen Mengen verwendeten Metalle, wie Niob und Tantal fehlen noch die Angaben, vielleicht weil sie unschädlich sind; eher sollte man aber glauben, daß sie in einem so kleinen Prozentsatz zugefügt werden, daß ihre spezifische Wirkung unter den anderen Metallen nicht hervortritt.

Inwieweit die katalytischen Eigenschaften der verschiedenen Metalle (Cr, Ni, Co, Mo) sich in den physiologisch-chemischen Vorgängen auswirken, wäre noch zu erforschen. Hierüber liegen bisher noch keine ausreichenden Beobachtungen vor.

Der abgelagerte Mischstaub kann viele Jahre inert in der Lunge liegenbleiben, er erzeugt eine sich langsam entwickelnde Lungenfibrose, die anfangs so zart ist, daß man sie röntgenologisch kaum feststellen kann. In ausgeprägten Fällen findet man eine derbere Retikulation bis „granular conglomerate markings“ an den mittleren und unteren Lungenfel-

dern, Pathologisch-anatomisch findet man meistens eine Lungenfibrose, wie sie für die chronische interstitielle Pneumonie charakteristisch ist.

Der Exposition und Disposition ist bei der Verhütung Aufmerksamkeit zu schenken. Die Staubaufnahmefähigkeit und Staubempfindlichkeit der einzelnen Personen ist verschieden. Die Morbidität kann niedrig gehalten werden, wenn die Staubbekämpfung an der Quelle erfolgreich durchgeführt wird. Die Krankheit schreitet spontan nicht mehr weiter fort, wenn man den Betroffenen rechtzeitig aus dem Staubmilieu herausnimmt. Eine Rückbildung der Pneumokoniose ist jedoch zweifelhaft. Man möchte annehmen, daß der in der Lunge abgelagerte Hartmetallstaub nach Jahren seinen inerten Zustand aufgibt und mit der Gewebsflüssigkeit Verbindungen eingeht.

Eine wirksame spezifische Behandlungsmethode gibt es nicht; die Behandlung ist in fortgeschrittenen Fällen vielmehr nur symptomatisch. Der Prophylaxe kommt daher eine besondere Bedeutung zu; die Staubverhütung und Staubabsaugung muß daher in derartigen Betrieben besonders intensiv und mit großer Sorgfalt durchgeführt werden.

In S c h w e d e n sind seit 1950 die Staublungen in der Hartmetallindustrie in die Gruppe der entschädigungspflichtigen gewerblichen Krankheiten aufgenommen. Damals wurde eine Änderung der bisher geltenden Bestimmungen über Berufskrankheiten vorgenommen. Während früher nur die Silikose entschädigt wurde, wurde die neue Vorschrift auf Staublungen ausgedehnt, welche durch die Einwirkung von anorganischen Stoffen entstanden sind, unter anderem auch durch „die Herstellung und Bearbeitung von Hartmetallen“.

Es dürfte zu überlegen sein, eine derartige Erweiterung auch für die Deutsche Berufskrankheitenverordnung vorzusehen - soweit derartige Erkrankungen nicht mittels eines Härteparagraphen erfaßt und versorgt werden könnten.

Literaturverzeichnis

Hartmetalle: Begriff und Technologie

- Benesovski, F.:** Pulvermetallurgie 1949, Metall, Heft 15/16 — 1950.
- Benesovski, F.:** Neuentwicklungen auf dem Gebiete der hochschmelzenden und seltenen Metalle.
Z. VDI Bd. 96 — 1954.
- Kieffer, R. u.
Hotop, W.:** Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe,
Berlin 1943.
- Meldau, R.:** Handbuch der Staubtechnik I, II — 1956.
- Olbrich, R.:** Feinstmahlung von Metallstäuben in der Schwingmühle und ihre mikroskopische Gestalt.
Z. VDI Beih. Verf. Techn. 1 — 1942.

Staubgefährdung der Arbeiter in der Hartmetallurgie

- Delarue, I.:** Les conditions de la fixation des particules étrangères dans les poumons.
J. fr. med. chir. thor. 5 — 1951.
- Gärtner, H.:** Über den heutigen Stand der Staublungenforschung.
Med. M-schr. 3 — 1949.
- Hayek, H.:** Die Bedeutung der Alveolarepithelien für die Staubretention in der Lunge.
Münch. med. W-schr. 32 — 1956.
- Jobs, H. u.
C. Ballhausen:** Metallkeramik als Staubquelle von ärztl. und techn. Standpunkt, Vertrauensarzt und Krankenkasse 8 — 1940.
- Lundgren, K. D. u.
Ohmann, H.:** Pneumokoniosen in Hartmetallindustrie.
Virchows Archiv Bd. 325 — 1954.
- Lüthrath, H.:** Zur Frage der Staubspeicherung in der Lunge.
Virchows Archiv Bd. 329 — 1955.
- Macklin, C. C.:** Pulmonary sumps, dust accumulation, alveolar fluid and lymph vessels.
Acta anat. (Basel) 13 — 1955.
- Mottura, G.:** Penetration of dust particles and sites of dust stores in Pneumoconiosis.
Brit. industr. Med. 9 — 1952.
- Sjöberg, S. G.:** Metaldampfpneumoniter.
Nord. Med. 43 — 1950.
- Teleky, L.:** Gewerbliche Vergiftungen,
Berlin 1955.
- Zenker, F. A.:** Staubinhal. -krkh. der Lungen.
Dtsch. Arch. klin. Med. 2 — 1867.

Die Toxicologie der Ausgangsstoffe in der Hartmetallurgie

T i t a n.

- Ballota:** La medicina del lavoro. 4 — 1931.
- Lenzi, L.:** Rassegna di medicina
Appl. al lavoro industriale 5 — 1936
(Ärztl. Sachverstztg. 18 — 1937).
- Sax, N. I.:** Handbook of dangerous materials. 1951

V a n a d i u m.

- Balestra, G. u.
Molfino, F.:** Rass. med. industr. 13 — 1942.
- Dalham, A.
Forssmann, S. G.
Sjöberg, S. G.:** The Toxicity of vanadium.
Acta pharmac. tox. 9 — 1953.
- Dutton, W. F.:** J. americ. med. ass. 56 — 1911.
- Koelsch, F.:** Lehrbuch der Gewerbehygiene.
Stuttgart, 1937.
- Sjöberg, S. G.:** Vanadium-pentoxide dust. Acta med.
Scand. 138 — 1950.
- Sjöberg, S. G.:** Health hazards in the production and handling
of vanad.-pentoxide. A. M. A. Arch. industr.
Hyg. 3 — 1951.
- Symanski, H.:** Gewerbl. Vanadinschädigung, ihre Entstehung,
Symptomatol. Arch. Gewerbepath. Gewerbehyg. 9
— 1939.
- Symanski, H.:** Gesundheitsschädigung durch Vanadin. Berufsgesundheitswissenschaft 9 — 1953.
- Williams, N.:** Vanadium poisoning from cleaning oilfired boilers. Brit. J. industr. Med. 9 — 1952.
- Wyers, H.:** Some toxic effects of vanadium - pentoxide. Brit. J. industr. Med. 3 — 1946.

C h r o m.

- Alwens, W.
Bauke, E. E.
Jonas, W.:** Auffallende Häufung von Bronchialkrebs bei Arbeitern der chem. Industrie. Arch. Gewerbepath. 7 — 1936.
- Mager, E.:** Berufliche Erkrankungen durch Chrom und seine Verbindungen. Verh. deutsche Ges. Arbeitsschutz 1 — 1953.
- Mancuso, T. F.:** Occ. cancer and other health hazards in a chromate plant. Ind. Med. a. Surg. 20 — 1951.

- Meyers, I. B.:** Arch. ind. Hyg. a. occ. Med, 2 — 1950.
- Roß-Schmith, A.:** Chrome poisoning with manifestation of sensitization, J. americ. med. ass. 97 — 1931.
- Urone, P. F.
Mancuso, T. F.:** A spectrophotometric and chemical study of chromium in human blood, Ind. Med. a. Surg. 20 — 1951.
- M o l y b d ä n.**
- Fairhall, L. T.
Dunn, R. C.:** The Toxicity of Molybdän. US Public Health Bulletin No 293. — 1945.
- W o l f r a m.**
- Fairhall, L. T.:** The Toxicology of the newer metals, Brit. J. industr. Med, 3 — 1946.
- Koelsch, F.:** Lehrbuch der Arbeitshygiene, Stuttgart 1946.
- Miller, C. W.
Davis, M. W.
Goldman, A.
Wyatt, J. P.:** Pneumoconiosis in the tungsten-carbide tool industry, A. M. A. Arch. industr. Hyg. 8 — 1953.
- K o b a l t.**
- Agricola, G.:** De re metallica, Basel, 1556.
- Arnstein, A.:** Verh. dtsch. path. Ges. 16 — 1913.
- Fairhall, L. T.
Keenan, R. G.
Brinton, H. P.:** US Publ. Health Rep. 64 — 1949.
- Fredrick, G.:** Zit. (1950) nach Lundgren und Ohmann.
- Harding, H. E.:** Notes of the toxicology of the cobalt metal, Brit. J. industr., Med, 5 — 1950.
- Hill, A. B.
Faning, E. L.:** Brit. J. industr. Med, 5 — 1948.
- Härting, F. H.
Hesse, W.:** Vjschr. gerichtl. Med, 30/31 — 1879.
- Hueper, W. C.:** Occup. tumours and allied diseases, Springfield, Ill.
- McConnell, R. B.
Cordon, K. T. C.
Jones, A. T.:** The Lancet, 1952.
- Rostoski, D.
Saupe, E.:** Z. Krebsforschung 28 — 1926.
- Paracelsus, T.:** Von der Bergsucht, Dillingen 1567.
- Peller, S.:** Hum. Biol. 11 — 1939.
- Schmorl, G.:** Internat. Conference on Cancer, London, 1938.

Nickel.

- Amor, A. J.:** Annual rep. of chief insp. of fact. a worksh. 1929, 1933—39.
- Amor, A. J.:** Report of senior med. insp. 1943 ff.
- Amor, A. J.:** Rep. 8. internat. congr. ind. acc. a. occ. Hyg. Leipzig 1938.
- Armit, H. W.:** The toxicology of nickelcarbonyl. J. of Hyg. 7—1907, 8 — 1908.
- Bayer, O.:** Beitr. Tox. Klin. path. Anat. d. Ni-karbonylvergiftung. Arch. Gewerbepath. Gewerbehyg. 9 — 1939.
- Kötzing, K.:** Über Ni-karbonylvergiftungen A. Gew.-path. Gew.-hyg. 4 — 1933.
- Kraft, K.:** Ni-karbonylpneumonitis. 8. Kongr. Unfallmed. Berufskrankheiten 1938.
- Legge, T.:** Industrial Maladies, London 1934.
- Sundermann, F. W.**
Kincaid, J. F.: Ni-poisoning, J. am. med. ass. 155 — 1954.

Legierungen.

- Fairhall, L. T.**
Castberg, H. T.
Carozzo, J.
Brinton, H. P.: Occup. Med. 4 — 1947.
- Forssmann, S.:** Zit. (von 1947) nach Lundgren und Ohmann, Veröff. 3. int. Conf. of Exp. on Pneumocon, of Proc. Bd. 1 — 1953, Geneva.
- Fredrick, G.:** Zit. (von 1950) nach Lundgren und Ohmann.
- Wiele, G.:** Zit. (von 1951) nach Lundgren und Ohmann.
- Perry, K. M. A.:** Pulmonary disease in relation to metallic oxides. The Lancet 6888 — 1955.

Lebenslauf.

Ich wurde am 14. November 1919 als Sohn Jaan Ründals und seiner Ehefrau Ida-Alvine, geb. Michelson, in Kuuste, Estland geboren. Dort bin ich aufgewachsen und habe die Grundschule besucht. Ab 1933 besuchte ich das Hugo Treffner's Name tragende humanistische Gymnasium in Tartu, Estland. Mein Abitur machte ich im Jahre 1938 daselbst.

1939 bestand ich die Prüfung zur Zulassung zum medizinischen Studium an der Universität Tartu/Dorpat und begann mein Studium. An der Universität Tartu bestand ich die medizinische Vorprüfung im Januar 1943. Kurz danach wurde ich zur Wehrmacht einberufen. Im Jahre 1944 kam ich nach Deutschland, im Jahre 1946 konnte ich mein Studium an der Universität Erlangen fortsetzen, dies aber damals nicht zu Ende bringen, da ich inzwischen erkrankte. Nach meiner Genesung arbeitete ich in verschiedenen Büros als Verwaltungsangestellter. 1955 begann ich wieder an der Universität Erlangen und bestand hier 1957 die medizinische Staatsprüfung.